

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2000-323122

(43)Date of publication of application : 24.11.2000

---

(51)Int.Cl.

H01M 4/02  
C04B 35/495  
H01M 4/58  
H01M 10/40

---

(21)Application number : 11-133763

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 14.05.1999

(72)Inventor : KUZUO RIYUUCHI  
SOMA MASANORI  
MATSUMOTO SATORU

---

**(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE  
SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the thermal stability of a battery without hindering the initial capacity of the battery while maintaining the excellent cycle characteristic.

**SOLUTION:** This positive electrode active material is composed of the hexagonal crystal lithium containing compound oxide expressed with a chemical formula  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 0.20$ ,  $0 < y \leq 0.07$ ) and having the layered structure. In the case of displaying each site of 3a, 3b, 6c of the lithium containing compound oxide with  $[\text{Li}]3a[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ti}_y]3b[\text{O}_2]6c$ , site occupation factor of the metal ion except for lithium in the 3a site obtained by the Rietveld analysis by the X-ray diffraction of the lithium containing compound oxide is set at 5% or less.

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-323122

(P2000-323122A)

(43)公開日 平成12年11月24日(2000.11.24)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テ-マ-ト*(参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 4 G 0 3 0
C 0 4 B 35/495		4/58	5 H 0 0 3
H 0 1 M 4/58		10/40	Z 5 H 0 1 4
10/40		C 0 4 B 35/00	J 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平11-133763

(22)出願日 平成11年5月14日(1999.5.14)

(71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72)発明者 葛尾 竜一

千葉県市川市中国分3丁目18番5号 住友

金属鉱山株式会社中央研究所内

(72)発明者 相馬 正典

千葉県市川市中国分3丁目18番5号 住友

金属鉱山株式会社中央研究所内

(74)代理人 100095223

弁理士 上田 章三

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系電解質二次電池用正極活物質とその製造方法

## (57)【要約】

【課題】 サイクル特性に優れかつ電池の初期容量を損なうことなく電池の熱安定性の向上が図れる非水系電解質二次電池用正極活物質とその製造方法を提供すること。

【解決手段】 この正極活物質は、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$  (但し、 $0 < x \leq 0.20$ 、 $0 < y \leq 0.07$ ) で表されかつ層状構造を有する六方晶系のリチウム含有複合酸化物により構成されると共に、リチウム含有複合酸化物における3a、3b、6cの各サイトを  $[\text{Li}]_{3a}$   $[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ti}_y]_{3b}$   $[\text{O}_2]_{6c}$  で表示した場合、上記リチウム含有複合酸化物のX線回折によるリートベルト解析から得られた3aサイトにおけるリチウム以外の金属イオンのサイト占有率が5%以下であることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】非水系電解質二次電池に適用される正極活物質において、

$\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$  (但し、 $0 < x \leq 0.20$ 、 $0 < y \leq 0.07$ ) で表され、かつ、層状構造を有する六方晶系のリチウム含有複合酸化物により構成されると共に、上記リチウム含有複合酸化物における 3a、3b、6c の各サイトを  $[\text{Li}]_{3a} [\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ti}_y]_{3b} [\text{O}_2]_{6c}$  で表示した場合、上記リチウム含有複合酸化物の X 線回折によるリートベルト解析から得られた 3a サイトにおけるリチウム以外の金属イオンのサイト占有率が 5% 以下であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 2】非水系電解質二次電池に適用される正極活物質において、

$\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{O}_2$  (但し、 $0 < x \leq 0.20$ 、 $0 < y \leq 0.13$ ) で表され、かつ、層状構造を有する六方晶系のリチウム含有複合酸化物により構成されると共に、上記リチウム含有複合酸化物における 3a、3b、6c の各サイトを  $[\text{Li}]_{3a} [\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Zn}_y]_{3b} [\text{O}_2]_{6c}$  で表示した場合、上記リチウム含有複合酸化物の X 線回折によるリートベルト解析から得られた 3a サイトにおけるリチウム以外の金属イオンのサイト占有率が 3% 以下であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 3】非水系電解質二次電池に適用される正極活物質において、

$\text{LiNi}_{1-x-2y}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{Mg}_y\text{O}_2$  (但し、 $0 < x \leq 0.20$ 、 $0 < y \leq 0.06$ ) で表され、かつ、層状構造を有する六方晶系のリチウム含有複合酸化物により構成されると共に、上記リチウム含有複合酸化物における 3a、3b、6c の各サイトを  $[\text{Li}]_{3a} [\text{Ni}_{1-x-2y}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{Mg}_y]_{3b} [\text{O}_2]_{6c}$  で表示した場合、上記リチウム含有複合酸化物の X 線回折によるリートベルト解析から得られた 3a サイトにおけるリチウム以外の金属イオンのサイト占有率が 3% 以下であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 4】非水系電解質二次電池に適用される正極活物質において、

$\text{LiNi}_{1-x-2y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mg}_y\text{O}_2$  (但し、 $0 < x \leq 0.20$ 、 $0 < y \leq 0.06$ ) で表され、かつ、層状構造を有する六方晶系のリチウム含有複合酸化物により構成されると共に、上記リチウム含有複合酸化物における 3a、3b、6c の各サイトを  $[\text{Li}]_{3a} [\text{Ni}_{1-x-2y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mg}_y]_{3b} [\text{O}_2]_{6c}$  で表示した場合、上記リチウム含有複合酸化物の X 線回折によるリートベルト解析から得られた 3a サイトにおけるリチウム以外の金属イオンのサイト占有率が 3% 以下であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 5】上記正極活物質における二次粒子の形状が

球状または楕円球状であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 6】請求項 1 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法において、

リチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、および、チタン化合物を混合し、この混合物を熱処理して得ることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

10 【請求項 7】請求項 1 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法において、

ニッケルとコバルトのモル比が  $(1-x) : x$  で固溶している金属複合水酸化物 (但し、 $0 < x \leq 0.20$ )、リチウム化合物、および、チタン化合物を混合し、この混合物を熱処理して得ることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 8】請求項 2 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法において、

20 リチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、および、亜鉛化合物を混合し、この混合物を熱処理して得ることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 9】請求項 2 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法において、

ニッケルとコバルトのモル比が  $(1-x) : x$  で固溶している金属複合水酸化物 (但し、 $0 < x \leq 0.20$ )、リチウム化合物、および、亜鉛化合物を混合し、この混合物を熱処理して得ることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

30 【請求項 10】請求項 3 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法において、

リチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、チタン化合物、および、マグネシウム化合物を混合し、この混合物を熱処理して得ることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 11】請求項 3 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法において、

40 ニッケルとコバルトのモル比が  $(1-x) : x$  で固溶している金属複合水酸化物 (但し、 $0 < x \leq 0.20$ )、リチウム化合物、チタン化合物、および、マグネシウム化合物を混合し、この混合物を熱処理して得ることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 12】請求項 4 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法において、

リチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、亜鉛化合物、および、マグネシウム化合物を混合し、この混合物を熱処理して得ることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

50 【請求項 13】請求項 4 に記載の非水系電解質二次電池

用正極活物質の製造方法において、  
ニッケルとコバルトのモル比が  $(1-x) : x$  で固溶している金属複合水酸化物（但し、 $0 < x \leq 0.20$ ）、リチウム化合物、亜鉛化合物、および、マグネシウム化合物を混合し、この混合物を熱処理して得ることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 14】 上記金属複合水酸化物における二次粒子の形状が球状または楕円球状であることを特徴とする請求項 7、9、11 または 13 記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 15】  $600^{\circ}\text{C}$  以上  $850^{\circ}\text{C}$  未満かつ 4 時間以上の条件で上記混合物の熱処理を行うことを特徴とする請求項 6～14 のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム含有複合酸化物により構成され非水系電解質二次電池に適用される正極活物質に係り、特に、サイクル特性に優れしかも電池の初期容量を損なうことなく電池の熱安定性の向上が図れる非水系電解質二次電池用正極活物質とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子技術の急速な進歩に伴い、電子機器の小型化、軽量化が次々と実現している。特に、最近の携帯電話やノート型パソコン等ポータブル機器の普及により、これら機器に使用されるポータブル用電源としての電池にも高いエネルギー密度を有する小型で軽量なものの開発が強く望まれている。

【0003】 そして、従来、一般用途の二次電池として、鉛蓄電池やニッカド電池等の水溶液系二次電池が使用されてきた。しかし、これらの水溶液系二次電池はサイクル特性には比較的優れているものの、重量当たりの電池容量や環境保全の観点から満足できるものとは言い難い。

【0004】 このような状況の下、リチウム、リチウム合金、金属酸化物あるいはカーボン等リチウムイオンをドーブ、脱ドーブ可能な材料を負極として用いる非水系電解質リチウムイオン二次電池の研究開発が盛んに行われている。

【0005】 ところで、リチウム含有複合酸化物、特に、合成が比較的容易なリチウムコバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池は 4V 級の高い電圧が得られるため、高エネルギー密度を有する電池として期待されその実用化が進んでいる。そして、この種のリチウムイオン二次電池については、優れた初期容量特性やサイクル特性を得るための開発も盛んになされており、既にさまざまな成果が得られている。

【0006】 しかし、リチウムコバルト複合酸化物は、

原料に希産で高価なコバルト化合物が用いられるため、活物質さらには電池のコストアップの原因となり活物質の改良が望まれている。すなわち、このリチウムコバルト複合酸化物を用いた電池の容量当たりの単価はニッケル水素電池の約 4 倍と高いため適用される用途がかなり限定されている。従って、活物質のコストを下げより安価なリチウムイオン二次電池の製造を可能にすることは、現在普及している携帯機器の軽量、小型化において工業的に大きな意義を持つ。

10 【0007】 ここで、リチウムイオン二次電池用正極活物質の新たな材料として、コバルトよりも安価なニッケルを用いたリチウムニッケル複合酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ ) を挙げることができる。このリチウムニッケル複合酸化物は、リチウムコバルト複合酸化物よりも低い電気化学ポテンシャルを示すため電解液の酸化による分解が問題になり難く、より高容量が期待でき、かつ、コバルト系と同様に高い電池電圧を示すことから開発が盛んに行われている。但し、このリチウムニッケル複合酸化物については、純粋にニッケルのみで合成しその化学量論組成に優れたリチウムニッケル複合酸化物が得られたとしても以下のような欠点があった。すなわち、上記リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質としたリチウムイオン二次電池は、リチウムコバルト複合酸化物を正極活物質としたリチウムイオン二次電池に較べてサイクル特性が劣り、かつ、高温環境下で使用されたり保存された場合に電池性能が比較的損なわれ易いという欠点を有していた。

30 【0008】 そこで、これ等欠点を解決することを目的として上記リチウムニッケル複合酸化物については以下に述べるような種々の提案がなされている。例えば、特開平 8-213015 号公報では、リチウムイオン二次電池の自己放電特性やサイクル特性を向上させることを目的として、 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ （但し、 $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq a \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.3$ 、 $0.8 \leq a+b+c \leq 1.2$ 、M は Al、V、Mn、Fe、Cu 及び Zn から選ばれる少なくとも 1 種の元素）で表されるリチウム含有複合酸化物を提案し、特開平 8-45509 号公報では、高温環境下での保存や使用に際して良好な電池性能を維持できる正極活物質として、 $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{B}_z\text{O}_2$ （但し、 $0.05 \leq w \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq x \leq 0.995$ 、 $0.005 \leq z \leq 0.20$ 、 $x+y+z=1$ ）で表されるリチウム含有複合酸化物の提案がなされ、また、特開平 8-321299 号公報では、サイクル特性や耐過充電性を向上させることを目的として、ニッケルの 5at% 以下をガリウムで置換したリチウム含有複合酸化物等を提案している。

40 【0009】 そして、これ等公報で提案されているリチウムニッケル複合酸化物は、上述したリチウムコバルト複合酸化物に較べて充電容量、放電容量が共に高く、か

つ、 $\text{LiNiO}_2$ で示した従来のリチウムニッケル複合酸化物と比較して確かにサイクル特性も改善されている。しかしながら、満充電状態で高温環境下に放置しておく、上記リチウムコバルト複合酸化物に較べて低い温度から酸素の放出を伴う分解が始まり、この結果、電池の内部圧力が上昇して、最悪の場合に電池が爆発してしまう危険を有していた。

【0010】他方、特開平5-242891号公報では、リチウムイオン二次電池用正極活物質の熱的安定性を向上させることを目的として、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_e$  (但し、MはAl、Mn、Sn、In、Fe、V、Cu、Mg、Ti、Zn、Moから成る群から選択される少なくとも一種の金属であり、かつ、 $0 < a < 1.3$ 、 $0.02 \leq d/c + d \leq 0.9$ 、 $1.8 < e < 2.2$ の範囲であって、さらに $b + c + d = 1$ である)で表されるリチウム含有複合酸化物等を提案している。

【0011】そして、このリチウム含有複合酸化物を正極活物質としたリチウムイオン二次電池においては、確かにサイクル特性と熱的安定性の改善が図られているが、上記金属Mとして選ぶ元素によっては、 $\text{LiNiCoO}_2$ に固溶させることが難しく、たとえ固溶したとしても、本来、リチウムのみで構成されるべき原子層面にこれらの異種原子が入り込んでリチウムの拡散を阻害し、電池性能として最も重要である初期容量が大きく低下する問題をはらんでいた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】この様にリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質とした従来の非水系電解質二次電池においては、高い初期容量とサイクル特性を維持したままその高温安定性を具備させることが困難な問題点を有していた。

【0013】本発明はこの様な問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、サイクル特性に優れしかも電池の初期容量を損なうことなく電池の熱安定性の向上が図れる非水系電解質二次電池用正極活物質とその製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】そこで、上記課題を解決するため本発明者等が種々研究を進めた結果、ニッケルの一部がコバルトおよびチタンあるいはコバルトおよび亜鉛等で置換されたリチウム含有複合酸化物を正極活物質に適用するに際し、リチウムのサイトにおけるリチウム以外の金属イオンのサイト占有率を所定値以下となるように調製した場合、上述した問題が起こらず高い初期容量とサイクル特性を維持したまま、高温安定性に優れた非水系電解質二次電池が得られることを見出だすに至った。本発明はこの様な技術的発見に基づき完成されたものである。

【0015】すなわち、請求項1に係る発明は、非水系電解質二次電池に適用される正極活物質を前提とし、L

$\text{iNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$  (但し、 $0 < x \leq 0.20$ 、 $0 < y \leq 0.07$ )で表され、かつ、層状構造を有する六方晶系のリチウム含有複合酸化物により構成されると共に、上記リチウム含有複合酸化物における3a、3b、6cの各サイトを $[\text{Li}]_{3a}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ti}_y]$

3b $[\text{O}_2]_{6c}$ で表示した場合、上記リチウム含有複合酸化物のX線回折によるリートベルト解析から得られた3aサイトにおけるリチウム以外の金属イオンのサイト占有率が5%以下であることを特徴とし、請求項2に係る発明は、非水系電解質二次電池に適用される正極活物質において、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{O}_2$  (但し、 $0 < x \leq 0.20$ 、 $0 < y \leq 0.13$ )で表され、かつ、層状構造を有する六方晶系のリチウム含有複合酸化物により構成されると共に、上記リチウム含有複合酸化物における3a、3b、6cの各サイトを $[\text{Li}]_{3a}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Zn}_y]$  3b $[\text{O}_2]_{6c}$ で表示した場合、上記リチウム含有複合酸化物のX線回折によるリートベルト解析から得られた3aサイトにおけるリチウム以外の金属イオンのサイト占有率が3%以下であることを特徴とし、請求項3に係る発明は、 $\text{LiNi}_{1-x-2y}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{Mg}_y\text{O}_2$  (但し、 $0 < x \leq 0.20$ 、 $0 < y \leq 0.06$ )で表され、かつ、層状構造を有する六方晶系のリチウム含有複合酸化物により構成されると共に、上記リチウム含有複合酸化物における3a、3b、6cの各サイトを $[\text{Li}]_{3a}[\text{Ni}_{1-x-2y}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{Mg}_y]$  3b $[\text{O}_2]_{6c}$ で表示した場合、上記リチウム含有複合酸化物のX線回折によるリートベルト解析から得られた3aサイトにおけるリチウム以外の金属イオンのサイト占有率が3%以下であることを特徴とし、請求項4に係る発明は、 $\text{LiNi}_{1-x-2y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mg}_y\text{O}_2$  (但し、 $0 < x \leq 0.20$ 、 $0 < y \leq 0.06$ )で表され、かつ、層状構造を有する六方晶系のリチウム含有複合酸化物により構成されると共に、上記リチウム含有複合酸化物における3a、3b、6cの各サイトを $[\text{Li}]_{3a}[\text{Ni}_{1-x-2y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mg}_y]$  3b $[\text{O}_2]_{6c}$ で表示した場合、上記リチウム含有複合酸化物のX線回折によるリートベルト解析から得られた3aサイトにおけるリチウム以外の金属イオンのサイト占有率が3%以下であることを特徴とするものである。

【0016】また、請求項5は正極活物質粉末を用いて二次電池の正極板を形成する際の高充填密度を実現させる正極活物質の発明に関する。

【0017】すなわち、請求項5に係る発明は、請求項1～4のいずれかに記載の発明に係る非水系電解質二次電池用正極活物質を前提とし、上記正極活物質における二次粒子の形状が球状または楕円球状であることを特徴とするものである。

【0018】次に、請求項6～15は請求項1～4に係る非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法を特定した発明に関する。

【0019】すなわち、請求項6に係る発明は、請求項

1に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法を前提とし、リチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、および、チタン化合物を混合しこの混合物を熱処理して得ることを特徴とし、請求項7に係る発明は、ニッケルとコバルトのモル比が $(1-x):x$ で固溶している金属複合水酸化物（但し、 $0 < x \leq 0.20$ ）、リチウム化合物、および、チタン化合物を混合しこの混合物を熱処理して得ることを特徴とするものである。

【0020】また、請求項8に係る発明は、請求項2に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法を前提とし、リチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、および、亜鉛化合物を混合しこの混合物を熱処理して得ることを特徴とし、請求項9に係る発明は、ニッケルとコバルトのモル比が $(1-x):x$ で固溶している金属複合水酸化物（但し、 $0 < x \leq 0.20$ ）、リチウム化合物、および、亜鉛化合物を混合しこの混合物を熱処理して得ることを特徴とするものである。

【0021】また、請求項10に係る発明は、請求項3に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法を前提とし、リチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、チタン化合物、および、マグネシウム化合物を混合しこの混合物を熱処理して得ることを特徴とし、請求項11に係る発明は、ニッケルとコバルトのモル比が $(1-x):x$ で固溶している金属複合水酸化物（但し、 $0 < x \leq 0.20$ ）、リチウム化合物、チタン化合物、および、マグネシウム化合物を混合しこの混合物を熱処理して得ることを特徴とするものである。

【0022】また、請求項12に係る発明は、請求項4に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法を前提とし、リチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、亜鉛化合物、および、マグネシウム化合物を混合しこの混合物を熱処理して得ることを特徴とし、請求項13に係る発明は、ニッケルとコバルトのモル比が $(1-x):x$ で固溶している金属複合水酸化物（但し、 $0 < x \leq 0.20$ ）、リチウム化合物、亜鉛化合物、および、マグネシウム化合物を混合しこの混合物を熱処理して得ることを特徴とするものである。

【0023】また、請求項14に係る発明は、請求項7、9、11または13記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法を前提とし、上記金属複合水酸化物における二次粒子の形状が球状または楕円球状であることを特徴とし、請求項15に係る発明は、請求項6～14のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法を前提とし、 $600^{\circ}\text{C}$ 以上 $850^{\circ}\text{C}$ 未満かつ4時間以上の条件で上記混合物の熱処理を行うことを特徴とするものである。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0025】本発明は、上述したようにニッケルの一部がコバルトおよびチタンで置換されたリチウム含有複合酸化物（ $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ ）、ニッケルの一部がコバルトおよび亜鉛で置換されたリチウム含有複合酸化物（ $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{O}_2$ ）、ニッケルの一部がコバルト、チタンおよびマグネシウムで置換されたリチウム含有複合酸化物（ $\text{LiNi}_{1-x-2y}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{Mg}_y\text{O}_2$ ）、ニッケルの一部がコバルト、亜鉛およびマグネシウムで置換されたリチウム含有複合酸化物（ $\text{LiNi}_{1-x-2y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mg}_y\text{O}_2$ ）を正極材料に適用することにより、高い初期容量とサイクル特性を維持したまま、高温安定性に優れた非水系電解質二次電池を提供するものである。

【0026】すなわち、本発明は、ニッケルの一部をサイクル特性向上のためにコバルトで置換した活物質に関するものである。上記リチウムニッケル複合酸化物（ $\text{LiNiO}_2$ ）は、電池活物質として考えた場合、リチウムの脱離・挿入によって充放電が行われる。 $200\text{mAh/g}$ 程度の満充電状態は $\text{LiNiO}_2$ から約7割のリチウムが脱離した状態である。すなわち、 $\text{Li}_{0.3}\text{NiO}_2$ となっているわけであるが、このとき、ニッケルはその一部が3価および4価となっている。4価のニッケルは非常に不安定で、高温にすると容易に酸素を放出して2価（ $\text{NiO}$ ）となり易い。このような高温での酸素放出を伴う分解挙動は、リチウムを70at%引き抜いて充電状態とした正極材料の熱重量測定を行うことで評価できる。充電状態にある正極活物質を電解液と共に密封し、温度に対する重量変化を見ることで酸素放出に伴う分解開始温度を特定できるからである。

【0027】このような方法で正極材料の熱安定性に関する研究を進めた結果、チタン、亜鉛、マグネシウムが熱安定性改善に効果があることを見出すに至った。すなわち、ニッケルの一部をコバルトで置換した上記リチウムニッケル複合酸化物（ $\text{LiNiO}_2$ ）の3bサイトについて更に上記チタンで置換することにより、チタンの置換量増大とともに電解液との反応による発熱量を小さくする顕著な効果が認められ、また、ニッケルの一部をコバルトで置換したリチウムニッケル複合酸化物の3bサイトについて更に上記亜鉛で置換することにより、亜鉛の置換量増大とともに分解反応を非常に穏やかにする顕著な効果が認められた。また、ニッケルの一部をコバルトで置換したリチウムニッケル複合酸化物の3bサイトについて、等モルのチタンとマグネシウムあるいは等モルの亜鉛とマグネシウムで更に置換することにより、高温条件下の活物質の分解反応が顕著に抑制されることを見出すに至った。但し、これらチタン、亜鉛、マグネシウムの置換量を多くするほど初期容量が低下する傾向があるため、熱安定性向上と初期容量低下とのバランスから、チタン単体あるいは亜鉛単体の場合の置換量はそれぞれ7at%以下、13at%以下に、また、等モルのチ

タンとマグネシウムあるいは等モルの亜鉛とマグネシウムの場合における置換量の合計は12at%以下とすることを要する。

【0028】次に、上記リチウム含有複合酸化物における化学量論性の検討は、X線回折によるリートベルト解析[例えば、R.A.Young, ed., "The Rietveld Method", Oxford University Press (1992).]を用いて行うことができ、指標としては各イオンのサイト占有率がある。六方晶系の化合物の場合には、3a、3b、6cのサイトがあり、 $\text{LiNiO}_2$ が完全な化学量論組成の場合には3aサイトはリチウム、3bサイトはニッケル、6cサイトは酸素がそれぞれ100%のサイト占有率を示す。3aサイトのリチウムイオンのサイト占有率が97%以上であるようなリチウムニッケル複合酸化物は化学量論性に優れていると言える。そして、電池活物質として考えた場合、リチウムは脱離・挿入が可能なためリチウム欠損が生じても結晶の完全性は維持できる。従って、現実的には3aサイトの金属イオンの混入率をもって化学量論性あるいは結晶の完全性を示すのがよい方法と考えられる。ここで、電池の充放電反応は、3aサイトのリチウムイオンが可逆的に出入りすることで進行する。従って、固相内でのリチウムの拡散パスとなる3aサイトにリチウム以外の金属イオンが混入すると拡散パスが阻害され、これが電池の充放電特性を悪化させる原因となり得る。そこで、様々な方法で合成した正極活物質に対して検討を重ねた結果、X線を用いた粉末回折法により得られた回折パターンからのリートベルト解析より求めた3aサイトにおけるリチウム以外の金属イオンの混入率と電池の初期特性との間に深い関係があることを見出すと共に、リチウム含有複合酸化物( $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ )の場合には上記値が5%以下のときに電池の初期容量とサイクル特性を改善できることを見出し(請求項1)、またリチウム含有複合酸化物( $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{O}_2$ )の場合には上記値が3%以下のときに電池の初期容量とサイクル特性を改善できることを見出し(請求項2)、更にリチウム含有複合酸化物( $\text{LiNi}_{1-x-2y}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{Mg}_y\text{O}_2$ )とリチウム含有複合酸化物( $\text{LiNi}_{1-x-2y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mg}_y\text{O}_2$ )の場合には上記値が3%以下のときに電池の初期容量とサイクル特性をそれぞれ改善できることを見出した(請求項3、請求項4)。

【0029】そして、上記リチウム含有複合酸化物( $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ )あるいはリチウム含有複合酸化物( $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{O}_2$ )については、リチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、および、チタン化合物または亜鉛化合物を混合しこの混合物を熱処理して得ることができ(請求項6、請求項8)、また、ニッケルとコバルトのモル比が $(1-x):x$ で固溶している金属複合水酸化物(但し、 $0 < x \leq 0.20$ )、リチウム化合物、および、チタン化合物または亜

鉛化合物を混合しこの混合物を熱処理して得ることができる(請求項7、請求項9)。また、上記リチウム含有複合酸化物( $\text{LiNi}_{1-x-2y}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{Mg}_y\text{O}_2$ )とリチウム含有複合酸化物( $\text{LiNi}_{1-x-2y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mg}_y\text{O}_2$ )については、リチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、チタン化合物または亜鉛化合物、および、マグネシウム化合物を混合しこの混合物を熱処理して得ることができ(請求項10、請求項12)、また、ニッケルとコバルトのモル比が $(1-x):x$ で固溶している金属複合水酸化物(但し、 $0 < x \leq 0.20$ )、リチウム化合物、チタン化合物または亜鉛化合物、および、マグネシウム化合物を混合しこの混合物を熱処理して得ることができる(請求項11、請求項13)。

【0030】そして、上記リチウム化合物として、炭酸リチウム、水酸化リチウム、水酸化リチウム一水和物、硝酸リチウム、過酸化リチウムなどが例示され、ニッケル化合物として、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケルなどが例示され、コバルト化合物として、酸化コバルト、水酸化コバルト、炭酸コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、塩化コバルトなどが例示され、チタン化合物として、金属チタンの他、酸化チタン、塩化チタンなどが例示され、亜鉛化合物として、金属亜鉛の他、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化亜鉛などが例示され、また、マグネシウム化合物として、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウムなどを例示することができる。また、上述した混合物の熱処理条件について600℃以上850℃未満かつ4時間以上とすることで $\text{LiTiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{ZnO}_2$ 、 $\text{MgO}$ などの異相を生じさせることなくチタン、亜鉛あるいはチタンとマグネシウム若しくは亜鉛とマグネシウムを完全に固溶させることができ、結晶構造の高い完全性を実現できる(請求項15)。また、熱処理条件を650℃以上750℃以下とすることでリチウム含有複合酸化物( $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ ) [但し、 $0 < y \leq 0.07$ ]あるいはリチウム含有複合酸化物( $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{O}_2$ ) [但し、 $0 < y \leq 0.13$ ]についてその3aサイトにおけるリチウム以外の金属イオンのサイト占有率を確実に5%若しくは3%以下とすることが可能となり、また、熱処理条件を650℃以上800℃以下とすることでリチウム含有複合酸化物( $\text{LiNi}_{1-x-2y}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{Mg}_y\text{O}_2$ )とリチウム含有複合酸化物( $\text{LiNi}_{1-x-2y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mg}_y\text{O}_2$ ) [但し、 $0 < y \leq 0.06$ ]についてその3aサイトにおけるリチウム以外の金属イオンのサイト占有率を確実に3%以下とすることが可能なる。

【0031】また、このような正極活物質の粉末を用いて電池の正極板を成形する際には、高い充填密度を実現するため粉末自体に高いタッピング密度が要求される。この

ためには、粉末の粒子形状が球状または楕円球状であることが望ましい（請求項5）。また、上記金属複合水酸化物における二次粒子の形状が球状または楕円球状であるものを原料として用いることで、球状または楕円球状の正極活物質粉末を得ることができる（請求項14）。

【0032】この様にニッケルの一部がコバルトおよびチタンで置換された層状構造を有する六方晶系のリチウム含有複合酸化物（ $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ ）であってかつ3aサイトにおけるリチウム以外の金属イオンのサイト占有率が5%以下としたもの、ニッケルの一部がコバルトおよび亜鉛で置換された層状構造を有する六方晶系のリチウム含有複合酸化物（ $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{O}_2$ ）であってかつ3aサイトにおけるリチウム以外の金属イオンのサイト占有率が3%以下としたもの、ニッケルの一部がコバルト、チタンおよびマグネシウムで置換された層状構造を有する六方晶系のリチウム含有複合酸化物（ $\text{LiNi}_{1-x-2y}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{Mg}_y\text{O}_2$ ）であってかつ3aサイトにおけるリチウム以外の金属イオンのサイト占有率が3%以下としたもの、ニッケルの一部がコバルト、亜鉛およびマグネシウムで置換された層状構造を有する六方晶系のリチウム含有複合酸化物（ $\text{LiNi}_{1-x-2y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mg}_y\text{O}_2$ ）であってかつ3aサイトにおけるリチウム以外の金属イオンのサイト占有率が3%以下としたものを正極活物質として適用することにより、高い初期容量とサイクル特性を維持したまま、高温安定性に優れた非水系電解質二次電池を提供することが可能となる。

【0033】

【実施例】以下、本発明の実施例について具体的に説明する。

【0034】【実施例1】正極活物質を合成するため、市販の水酸化リチウム水和物と、球状の二次粒子から成りニッケルとコバルトのモル比が83:17で固溶してなる金属複合水酸化物と、市販の酸化チタンを、リチウムとリチウム以外の金属とのモル比が1:1となり、かつ、ニッケルとコバルトとチタンのモル比が、①82:17:1、②81:16:3、③79:16:5となるように秤量した後、球状の二次粒子の形骸が維持される程度の強さで十分に混合した。得られた混合粉末を、酸素気流中で350℃で仮焼した後、750℃で20時間焼成し、室温まで炉冷した。得られた焼成物をX線回折で分析したところ、六方晶系の層状構造を有した所望のリチウム含有複合酸化物であることが確認できた。また、CuのK $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折法により得られた回折パターンのリートベルト解析（すなわちCuのK $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折図形のリートベルト解析）から、3aサイトの金属イオン混入率を求めた。この結果を以下の表1に示す。

【0035】次に、得られたリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用い、図1に示すような二次電池を作

製した。尚、図1中、1は正極（評価用電極）、2はセパレーター、3はリチウム金属負極、4はガスケット、5は正極缶、6は負極缶をそれぞれ示している。

【0036】まず、活物質粉末90重量%にアセチレンブラック5重量%およびポリ沸化ビニリデン（PVD F）5重量%を混合し、n-メチルピロリドン（NMP）を加えペースト化した。これを20 $\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔に乾燥後の活物質重量が0.05g/cm<sup>2</sup>になるように塗布し、120℃で真空乾燥を行った後、直径1cmの円板状に打ち抜いて正極とした。

【0037】また、負極としてリチウム金属を適用し、電解液には1モル/リットルのLiClO<sub>4</sub>を支持塩とするエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の等量混合溶液を用いた。

【0038】そして、ポリエチレンからなるセパレータに上記電解液を染み込ませ、露点が-80℃に管理されたAr雰囲気グローブボックス中で、図1に示したような2032型のコイン電池を作製した。

【0039】作製した二次電池は24時間程度放置し、開回路電圧（OCV）が安定した後、正極に対する電流密度を0.5mA/cm<sup>2</sup>とし、カットオフ電圧4.3-3.0Vで充放電試験を行った。得られた1回目の放電容量を表1に示す。

【0040】次に、実施例で合成された各リチウム含有複合酸化物の満充電状態での熱安定性を調べるためその熱的挙動について測定した。

【0041】尚、正極活物質からLiを引き抜く（上述したように200mAh/g程度の満充電状態はリチウム含有複合酸化物から約7割のリチウムが脱離した状態であるため）方法として、電気化学的な方法以外に、酸水溶液中で活物質を分散させ、攪拌処理する方法が知られている（荒井等、第38回電池討論会講演要旨集p83, 1997参照）。この方法は電気化学的な方法と異なり、導電剤や結着剤などの影響のない状況下でLiを引き抜くことが可能であり、これを熱分析にかけることで活物質単独の熱的挙動を評価することができる。

【0042】そこで、この方法に従い、得られたリチウム含有複合酸化物（焼成物）6.0gを1Nの濃度に調整された塩酸水溶液100ミリリットル（ml）中に投入し、5時間攪拌して、化学式Li<sub>1-x</sub>(Ni<sub>0.83</sub>Co<sub>0.17</sub>)<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>2</sub>においてリチウム（Li）をx=0.7だけ引き抜いた。

【0043】次に、これをろ過し、残ったスラリーを、40℃で24時間、大気中で乾燥させた後、150℃で3日間、真空中にて加熱乾燥することで水分を蒸発させて、①Li<sub>0.3</sub>Ni<sub>0.82</sub>Co<sub>0.17</sub>Ti<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>、②Li<sub>0.3</sub>Ni<sub>0.81</sub>Co<sub>0.16</sub>Ti<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>、および、③Li<sub>0.3</sub>Ni<sub>0.79</sub>Co<sub>0.16</sub>Ti<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>の各粉末を得た。

【0044】これ等粉末に、コイン電池を作製したときと同じ電解液を染み込ませ、密封式の試料ホルダーに入



れて密閉し、示差走査熱量分析 (DSC) を行うことで熱的挙動を調べた。示差走査熱量分析は昇温速度を  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  とした。 $100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$  の温度に対する DSC 曲線を図 2 のグラフ図に示し、また、DSC 曲線の発熱ピーク温度と発熱ピーク高さを表 1 に示す。

【0045】【比較例 1】正極活物質を合成するため、市販の水酸化リチウム一水和物と、球状の二次粒子から成りニッケルとコバルトのモル比が 83 : 17 で固溶してなる金属複合水酸化物と、市販の酸化チタンを、リチウムとリチウム以外の金属とのモル比が 1 : 1 となり、かつ、ニッケルとコバルトとチタンのモル比が、82 : 17 : 1 となるように秤量した後、球状の二次粒子の形骸が維持される程度の強さで十分に混合した。得られた混合粉末を、酸素気流中において  $350^{\circ}\text{C}$  で仮焼した後、その一方は①  $550^{\circ}\text{C}$  で 20 時間焼成し、他方は②  $850^{\circ}\text{C}$  で 20 時間焼成した以外は、実施例 1 と同様、リチウム含有複合酸化物から成る正極活物質を合成し、かつ、リチウムコイン二次電池を作製した。

【0046】そして、実施例 1 と同様、各リチウム含有複合酸化物における 3a サイトの金属イオンの混入率 (%) と得られた各電池の 1 回目の放電容量を測定し \*

\*た。この結果を表 1 に示す。

【0047】【比較例 2】正極活物質を合成するために、市販の水酸化リチウム一水和物と、球状の二次粒子から成る水酸化ニッケルを、リチウムとニッケルのモル比が 1 : 1 となるように秤量した後、球状の二次粒子の形骸が維持される程度の強度で十分に混合した以外は、実施例 1 と同様、リチウム含有複合酸化物から成る正極活物質を合成し、かつ、リチウムコイン二次電池を作製した。

【0048】そして、実施例 1 と同様、リチウム含有複合酸化物における 3a サイトの金属イオンの混入率 (%) と得られた電池の 1 回目の放電容量を測定した。この結果を表 1 に示す。また、実施例 1 と同様、塩酸を用いてリチウムを式量  $x = 0.7$  だけ引き抜いた試料を作製し、示差走査熱量分析 (DSC) を行った。 $100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$  の温度に対する DSC 曲線を図 3 に示し、また、DSC 曲線の発熱ピーク温度と発熱ピーク高さを表 1 に示す。

【0049】

【表 1】

	組	成	3a サイト 金属イオン 混入率 (%)	1 回目の 放電容量 (mAh/g)	DSC 曲線の 発熱ピーク温度 (発熱ピーク高さ*)
実施例 1	①	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.17}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$	0.8	190	$240^{\circ}\text{C}(100)$
	②	$\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.16}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$	2.0	178	$230^{\circ}\text{C}(38)$
	③	$\text{LiNi}_{0.79}\text{Co}_{0.16}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	1.9	161	$250^{\circ}\text{C}(40)$
比較例 1	①	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.17}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$	7.8	125	—
	②	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.17}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$	5.8	142	—
比較例 2		$\text{LiNiO}_2$	0.9	209	$210^{\circ}\text{C}(133)$

\*発熱ピーク高さは実施例 1 の①を 100 とする。

#### 『確認』

(1) 作製された実施例 1 並びに各比較例に係る二次電池を評価したところ、これ等電池のサイクル特性は、比較例 2 を除き実施例 1 の①②③と比較例 1 の①②が概ね良好であった。

(2) 次に、二次電池の初期容量 (1 回目の放電容量) についてはその値が高い程電池としての特性は良好なる評価を受けるが、サイト占有率が実施例 1 より高い比較例 1 の①②に係る二次電池は表 1 に示されたデータから確認されるように不合格 ( $150\text{mAh/g}$  未満) のものであった。これに対し、実施例 1 の①②③に係る二次電池と比較例 2 に係る二次電池については 1 回目の放電容量が  $150\text{mAh/g}$  以上と高い放電容量を示している。

(3) また、1 回目の放電容量が  $150\text{mAh/g}$  以上である実施例 1 と比較例 2 については上述したように示差走査熱量分析 (DSC) を行っている。

【0050】そして、DSC 曲線から、実施例 1 の①②③に係る二次電池については、発熱ピーク温度が比較例 2 に係る二次電池と較べて高温側へシフトしていると同時に、チタンの置換量の増大とともに発熱ピーク高さが減少しており、比較例 2 に係る二次電池と較べて実施例 1 の①②③に係る二次電池の熱安定性が改善されていることが確認される。

(4) 次に、チタンの置換量に対する第一回目の放電容量の変化を図 4 のグラフ図に示す。この図 4 から、チタン置換量の増大とともに放電容量は減少する傾向にあることが確認される。そして、このグラフ図から  $150\text{mA}$

$h/g$  以上の高い放電容量を維持するためには、 $Li(Ni_{0.83}Co_{0.17})_{1-y}Ti_yO_2$  で表されるリチウム含有複合酸化物の  $y$  の値が、 $0 < y \leq 0.07$  の要件を満たす必要があることが確認される。

(5) 尚、実施例 1 の①②③に係るリチウム含有複合酸化物の合成条件はすべて  $750^\circ C$  で 20 時間としているが、 $600^\circ C$  以上  $850^\circ C$  未満かつ 4 時間以上であれば、上記リチウム含有複合酸化物の 3a サイトにおけるリチウム以外の金属イオンのサイト占有率を 5% 以下にすることができることを実験により確認している。また、実施例 1 の①②③に係るリチウム含有複合酸化物の 3a サイトにおけるリチウム以外の金属イオンのサイト占有率はすべて 2.0% 以下となっているが、リチウム以外の金属イオンのサイト占有率が 2.0% 以上のリチウム含有複合酸化物についても同様の実験を行っており、これら二次電池も上記サイト占有率が 5% 以下であれば実施例 1 の①②③に係るリチウム含有複合酸化物と略同一の特性を示す傾向があることを確認している。

【0051】〔実施例 2〕正極活物質を合成するため、市販の水酸化リチウム一水和物と、球状の二次粒子から成りニッケルとコバルトのモル比が 83:17 で固溶してなる金属複合水酸化物と、市販の酸化チタンを、リチウムとリチウム以外の金属とのモル比が 1:1 となり、かつ、ニッケルとコバルトと亜鉛のモル比が、① 82:17:1、② 81:16:3、③ 79:16:5 となるように秤量した後、球状の二次粒子の形骸が維持される程度の強さで十分に混合した。得られた混合粉末を、酸素気流中で  $350^\circ C$  で仮焼した後、 $750^\circ C$  で 20 時間焼成し、室温まで炉冷した。得られた焼成物を X 線回折で分析したところ、六方晶系の層状構造を有した所望のリチウム含有複合酸化物であることが確認できた。また、Cu の  $K\alpha$  線を用いた粉末 X 線回折法により得られた回折パターンのリートベルト解析から、3a サイトの金属イオン混入率を求めた。この結果を以下の表 2 に示す。

【0052】次に、得られたリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用い、実施例 1 と同様にして図 1 に示すような二次電池を作製した。

【0053】作製した二次電池は 24 時間程度放置し、開回路電圧 (OCV) が安定した後、正極に対する電流密度を  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  とし、カットオフ電圧 4.3-3.0V で充放電試験を行った。得られた 1 回目の放電容量を表 2 に示す。

【0054】次に、実施例で合成された各リチウム含有複合酸化物の満充電状態での熱安定性を調べるためその熱的挙動について測定した。

【0055】尚、正極活物質から  $Li$  を引き抜く方法は、実施例 1 と同一の方法により行っている。すなわち、得られたリチウム含有複合酸化物 (焼成物) 6.0g を 1N の濃度に調整された塩酸水溶液 100 ミリリットル (ml) 中に投入し、5 時間攪拌して、化学式  $Li_{1-x}(Ni_{0.83}Co_{0.17})_{1-y}Zn_yO_2$  においてリチウム ( $Li$ ) を  $x=0.7$  だけ引き抜いた。

【0056】次に、これをろ過し、残ったスラリーを、 $40^\circ C$  で 24 時間、大気中で乾燥させた後、 $150^\circ C$  で 3 日間、真空中にて加熱乾燥することで水分を蒸発させて、①  $Li_{0.3}Ni_{0.82}Co_{0.17}Zn_{0.01}O_2$ 、②  $Li_{0.3}Ni_{0.81}Co_{0.16}Zn_{0.03}O_2$ 、および、③  $Li_{0.3}Ni_{0.79}Co_{0.16}Zn_{0.05}O_2$  の各粉末を得た。

【0057】これ等粉末に、コイン電池を作製したときと同じ電解液を染み込ませ、密封式の試料ホルダーに入れて密閉し、熱重量測定 (TG) を行うことで分解挙動を調べた。熱重量測定は昇温速度を  $10^\circ C/min$  とした。室温  $\sim 500^\circ C$  の温度に対する重量変化の微分曲線を図 5 のグラフ図に示し、また、 $-dT_G$  曲線の分解ピーク温度と分解ピーク高さを表 2 に示す。

【0058】〔比較例 2〕上述した比較例 2 に係るリチウム含有複合酸化物から、実施例 2 と同様、塩酸を用いてリチウムを式量  $x=0.7$  だけ引き抜いた試料を作製し、熱重量測定 (TG) を行った。そして、室温  $\sim 500^\circ C$  の温度に対する重量変化の微分曲線を図 5 のグラフ図に示し、また、 $-dT_G$  曲線の分解ピーク温度と分解ピーク高さを表 2 に示す。

【0059】〔比較例 3〕正極活物質を合成するため、市販の水酸化リチウム一水和物と、球状の二次粒子から成りニッケルとコバルトのモル比が 83:17 で固溶してなる金属複合水酸化物と、市販の酸化チタンを、リチウムとリチウム以外の金属とのモル比が 1:1 となり、かつ、ニッケルとコバルトと亜鉛のモル比が、82:17:1 となるように秤量した後、球状の二次粒子の形骸が維持される程度の強さで十分に混合した。得られた混合粉末を、酸素気流中において  $350^\circ C$  で仮焼した後、その一方は①  $550^\circ C$  で 20 時間焼成し、他方は②  $850^\circ C$  で 20 時間焼成した以外は、実施例 2 と同様、リチウム含有複合酸化物から成る正極活物質を合成し、かつ、リチウムコイン二次電池を作製した。

【0060】そして、実施例 2 と同様、各リチウム含有複合酸化物における 3a サイトの金属イオンの混入率 (%) と得られた各電池の 1 回目の放電容量を測定した。この結果を表 2 に示す。

【0061】

【表 2】

	組	成	3a サイト 金属イオン 混入率(%)	1 回目の 放電容量 (mAh/g)	-dTG 曲線の 分解ピーク温度 (分解ピーク高さ*)
実施例 2	①	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.17}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_2$	0.9	190	250℃(100)
	②	$\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.16}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_2$	1.0	181	250℃(59)
	③	$\text{LiNi}_{0.79}\text{Co}_{0.15}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_2$	1.3	176	250℃(48)
比較例 3	①	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.17}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_2$	6.2	115	—
	②	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.17}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_2$	3.8	138	—
比較例 2		$\text{LiNiO}_2$	0.9	209	210℃(176)

\*分解ピーク高さは実施例 2 の①を 100 とする。

### 『確 認』

(1) 作製された実施例 2 並びに各比較例に係る二次電池を評価したところ、これ等電池のサイクル特性は、比較例 2 を除き実施例 2 の①②③と比較例 3 の①②が概ね良好であった。

(2) 次に、二次電池の初期容量（1 回目の放電容量）についてはその値が高い程電池としての特性は良好なる評価を受けるが、サイト占有率が実施例 2 より高い比較例 3 の①②に係る二次電池は表 2 に示されたデータから確認されるように不合格のものであった。これに対し、実施例 2 の①②③に係る二次電池と比較例 2 に係る二次電池については 1 回目の放電容量が 150 (mAh/g) 以上と高い放電容量を示している。

(3) また、1 回目の放電容量が 150 (mAh/g) 以上である実施例 2 と比較例 2 については上述したように熱重量測定 (TG) を行っている。

【0062】そして、図 5 の -dTG 曲線から、実施例 2 の①②③に係る二次電池については、分解ピーク温度が比較例 2 に係る二次電池と較べて高温側へシフトしていると同時に、亜鉛の置換量の増大とともに分解ピーク高さが減少しており、比較例 2 に係る二次電池と較べて実施例 2 の①②③に係る二次電池の熱安定性が改善されていることが確認される。

(4) 次に、亜鉛の置換量に対する第一回目の放電容量の変化を図 6 のグラフ図に示す。この図 6 から、亜鉛置換量の増大とともに放電容量は減少する傾向にあることが確認される。そして、このグラフ図から、150 mAh/g 以上の高い放電容量を維持するためには、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17})_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_2$  で表されるリチウム含有複合酸化物の y の値が、 $0 < y \leq 0.13$  の要件を満たす必要があることが確認される。

(5) 尚、実施例 2 の①②③に係るリチウム含有複合酸化物の合成条件はすべて 750℃で 20 時間としているが、600℃以上 850℃未満かつ 4 時間以上であれば、上記リチウム含有複合酸化物の 3a サイトにおける

リチウム以外の金属イオンのサイト占有率を 3% 以下にすることができることを実験により確認している。また、実施例 2 の①②③に係るリチウム含有複合酸化物の 3a サイトにおけるリチウム以外の金属イオンのサイト占有率はすべて 1.5% 未満となっているが、リチウム以外の金属イオンのサイト占有率が 1.5% 以上のリチウム含有複合酸化物についても同様の実験を行っており、これら二次電池も上記サイト占有率が 3% 以下であれば実施例 2 の①②③に係るリチウム含有複合酸化物と略同一の特性を示す傾向があることを確認している。

【0063】[実施例 3] 正極活物質を合成するため、市販の水酸化リチウム一水和物と、球状の二次粒子から成りニッケルとコバルトのモル比が 83:17 で固溶してなる金属複合水酸化物と、市販の酸化チタンを、リチウムとリチウム以外の金属とのモル比が 1:1 となり、かつ、ニッケルとコバルトとチタンとマグネシウムのモル比が、75:15:5:5 となるように秤量した後、球状の二次粒子の形骸が維持される程度の強さで十分に混合した。得られた混合粉末を、酸素気流中で 350℃で仮焼した後、約 800℃で 20 時間焼成し、室温まで炉冷した。得られた焼成物を X 線回折で分析したところ、六方晶系の層状構造を有した所望のリチウム含有複合酸化物であることが確認できた。また、Cu の K $\alpha$  線を用いた粉末 X 線回折法により得られた回折パターンのリートベルト解析から、3a サイトの金属イオン混入率を求めた。この結果を以下の表 3 に示す。

【0064】次に、得られたリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用い、実施例 1 と同様にして図 1 に示すような二次電池を作製した。

【0065】作製した二次電池は 24 時間程度放置し、開回路電圧 (OCV) が安定した後、正極に対する電流密度を 0.5 mA/cm<sup>2</sup> とし、カットオフ電圧 4.3-3.0 V で充放電試験を行った。得られた 1 回目の放電容量を表 3 に示す。

【0066】次に、実施例で合成された各リチウム含有

複合酸化物の満充電状態での熱安定性を調べるためその熱的挙動について測定した。

【0067】尚、正極活物質からLiを引き抜く方法は、実施例1と同一の方法により行っている。すなわち、得られたリチウム含有複合酸化物（焼成物）6.0gを1Nの濃度に調整された塩酸水溶液100ミリリットル（ml）中に投入し、5時間攪拌して、化学式 $Li_{1-x}(Ni_{0.83}Co_{0.17})_{1-2y}Ti_yMg_yO_2$ においてリチウム（Li）を $x=0.7$ だけ引き抜いた。

【0068】次に、これをろ過し、残ったスラリーを、40℃で24時間、大気中で乾燥させた後、150℃で3日間、真空中にて加熱乾燥することで水分を蒸発させて、 $Li_{0.3}Ni_{0.75}Co_{0.15}Ti_{0.05}Mg_{0.05}O_2$ の粉末を得た。

【0069】この粉末に、コイン電池を作製したときと同じ電解液を染み込ませ、密封式の試料ホルダーに入れて密閉し、熱重量測定（TG）を行うことで分解挙動を調べた。熱重量測定は昇温速度を10℃/minとした。室温～500℃の温度に対する重量変化の微分曲線を図7のグラフ図に示し、また、-dTG曲線の分解ピーク温度と分解ピーク高さを表3に示す。

【0070】【比較例4】正極活物質を合成するため、\*

\*市販の水酸化リチウム水和物と、球状の二次粒子から成りニッケルとコバルトのモル比が83：17で固溶してなる金属複合水酸化物と、市販の酸化チタンを、リチウムとリチウム以外の金属とのモル比が1：1となり、かつ、ニッケルとコバルトとチタンとマグネシウムのモル比が、①66：14：10：10、②62：13：12.5：12.5、③75：15：5：5、④75：15：5：5となるように秤量した後、球状の二次粒子の形骸が維持される程度の強さで十分に混合した。得られた混合粉末を、酸素気流中において350℃で仮焼した後、①と②については約800℃で20時間焼成し、また、上記③については550℃で20時間焼成する一方、④については850℃で20時間焼成した以外は、実施例3と同様、リチウム含有複合酸化物から成る正極活物質を合成し、かつ、リチウムコイン二次電池を作製した。

【0071】そして、実施例3と同様、各リチウム含有複合酸化物における3aサイトの金属イオンの混入率（%）と得られた各電池の1回目の放電容量を測定した。この結果を表3に示す。

【0072】

【表3】

	組 成	3aサイト 金属イオン 混入率(%)	1回目の 放電容量 (mAh/g)	-dTG曲線の 分解ピーク温度 (分解ピーク高さ*)
実施例3	$LiNi_{0.75}Co_{0.15}Ti_{0.05}Mg_{0.05}O_2$	2.1	157	250℃(100)
比較例4	① $LiNi_{0.66}Co_{0.14}Ti_{0.10}Mg_{0.10}O_2$	3.4	126	—
	② $LiNi_{0.62}Co_{0.13}Ti_{0.125}Mg_{0.125}O_2$	4.2	118	—
	③ $LiNi_{0.75}Co_{0.15}Ti_{0.05}Mg_{0.05}O_2$	8.1	140	—
	④ $LiNi_{0.75}Co_{0.15}Ti_{0.05}Mg_{0.05}O_2$	6.0	146	—
比較例2	$LiNiO_2$	0.9	209	210℃(176)

\*分解ピーク高さは実施例3を100とする。

#### 【確 認】

(1) 作製された実施例3並びに各比較例に係る二次電池を評価したところ、これ等電池のサイクル特性は、比較例2を除き実施例3と比較例4の①②③④が概ね良好であった。

(2) 次に、二次電池の初期容量（1回目の放電容量）についてはその値が高い程電池としての特性は良好なる評価を受けるが、サイト占有率が実施例3より高い比較例4の①②③④に係る二次電池は表3に示されたデータから確認されるように不合格のものであった。これに対し、実施例3に係る二次電池と比較例2に係る二次電池については1回目の放電容量が150（mAh/g）以上と高い放電容量を示している。

(3) また、1回目の放電容量が150（mAh/g）以上である実施例3と比較例2については上述したように熱重量測定（TG）を行っている。

【0073】そして、図7の-dTG曲線から、実施例3に係る二次電池については、分解ピーク温度が比較例2に係る二次電池と較べて高温側へシフトしていると同時に、チタンとマグネシウムの置換量の増大とともに分解ピーク高さが減少しており、比較例2に係る二次電池と較べて実施例3に係る二次電池の熱安定性が改善されていることが確認される。

(4) 次に、チタンとマグネシウムの置換量に対する第一回目の放電容量の変化を図8のグラフ図に示す。この図8から、チタン・マグネシウム置換量の増大とともに放

電容量は減少する傾向にあることが確認される。そして、このグラフ図から、 $150\text{mAh/g}$ 以上の高い放電容量を維持するためには、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17})_{1-2y}\text{Ti}_y\text{Mg}_y\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物の $y$ の値が、 $0 < y \leq 0.06$ の要件を満たす必要があることが確認される。(5) 尚、実施例3に係るリチウム含有複合酸化物は $\text{LiNi}_{1-x-2y}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{Mg}_y\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物であるが、 $\text{LiNi}_{1-x-2y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mg}_y\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物についても同様の実験を行っており、これら二次電池も上記サイト占有率が3%以下であれば実施例3に係るリチウム含有複合酸化物と略同一の特性を示す傾向があることを確認している。

#### 【0074】

【発明の効果】請求項1に係る非水系電解質二次電池用正極活物質によれば、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ （但し、 $0 < x \leq 0.20$ 、 $0 < y \leq 0.07$ ）で表され、かつ、層状構造を有する六方晶系のリチウム含有複合酸化物により構成されると共に、上記リチウム含有複合酸化物における3a、3b、6cの各サイトを $[\text{Li}]_{3a}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ti}_y]_{3b}[\text{O}_2]_{6c}$ で表示した場合、上記リチウム含有複合酸化物のX線回折によるリートベルト解析から得られた3aサイトにおけるリチウム以外の金属イオンのサイト占有率が5%以下に設定され、請求項2に係る非水系電解質二次電池用正極活物質によれば、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{O}_2$ （但し、 $0 < x \leq 0.20$ 、 $0 < y \leq 0.13$ ）で表され、かつ、層状構造を有する六方晶系のリチウム含有複合酸化物により構成されると共に、上記リチウム含有複合酸化物における3a、3b、6cの各サイトを $[\text{Li}]_{3a}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Zn}_y]_{3b}[\text{O}_2]_{6c}$ で表示した場合、上記リチウム含有複合酸化物のX線回折によるリートベルト解析から得られた3aサイトにおけるリチウム以外の金属イオンのサイト占有率が3%以下に設定されているため、高い初期容量とサイクル特性を維持したまま、高温安定性に優れた非水系電解質二次電池を提供できる効果を有する。

【0075】また、請求項3に係る非水系電解質二次電池用正極活物質によれば、 $\text{LiNi}_{1-x-2y}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{Mg}_y\text{O}_2$ （但し、 $0 < x \leq 0.20$ 、 $0 < y \leq 0.06$ ）で表され、かつ、層状構造を有する六方晶系のリチウム含有複合酸化物により構成されると共に、上記リチウム含有複合酸化物における3a、3b、6cの各サイトを $[\text{Li}]_{3a}[\text{Ni}_{1-x-2y}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{Mg}_y]_{3b}[\text{O}_2]_{6c}$ で表示した場合、上記リチウム含有複合酸化物のX線回折によるリートベルト解析から得られた3aサイトにおけるリチウム以外の金属イオンのサイト占有率が3%以下に設定され、請求項4に係る非水系電解質二次電池用正極活

物質によれば、 $\text{LiNi}_{1-x-2y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mg}_y\text{O}_2$ （但し、 $0 < x \leq 0.20$ 、 $0 < y \leq 0.06$ ）で表され、かつ、層状構造を有する六方晶系のリチウム含有複合酸化物により構成されると共に、上記リチウム含有複合酸化物における3a、3b、6cの各サイトを $[\text{Li}]_{3a}[\text{Ni}_{1-x-2y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mg}_y]_{3b}[\text{O}_2]_{6c}$ で表示した場合、上記リチウム含有複合酸化物のX線回折によるリートベルト解析から得られた3aサイトにおけるリチウム以外の金属イオンのサイト占有率が3%以下に設定されているため、高い初期容量とサイクル特性を維持したまま、高温安定性に優れた非水系電解質二次電池を提供できる効果を有する。

【0076】次に、請求項6～15に係る非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法によれば、請求項1～5に係る非水系電解質二次電池用正極活物質を製造できる効果を有する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に係る二次電池の構成説明図。

【図2】実施例1の①②③に係る各リチウム含有複合酸化物粉末の示差走査熱量(DSC)測定で求められた温度に対するDSC曲線のグラフ図。

【図3】比較例2に係るリチウム含有複合酸化物粉末の示差走査熱量(DSC)測定で求められた温度に対するDSC曲線のグラフ図。

【図4】実施例1に係るリチウム含有複合酸化物粉末のチタン置換量 $y$ に対する第一回目の放電容量の変化を示すグラフ図。

【図5】比較例2と実施例2の①②③に係る各リチウム含有複合酸化物粉末の熱重量(TG)測定で求められた温度に対する重量変化の微分曲線のグラフ図。

【図6】実施例2に係るリチウム含有複合酸化物粉末の亜鉛置換量 $y$ に対する第一回目の放電容量の変化を示すグラフ図。

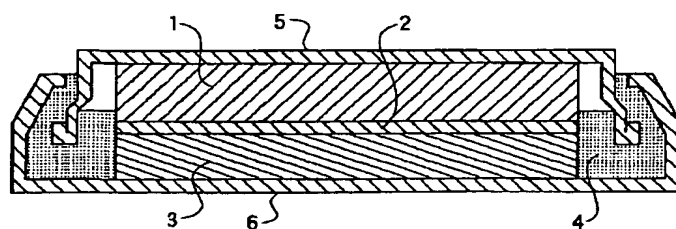
【図7】比較例2と実施例3に係る各リチウム含有複合酸化物粉末の熱重量(TG)測定で求められた温度に対する重量変化の微分曲線のグラフ図。

【図8】実施例3と比較例4の①②に係るリチウム含有複合酸化物粉末のチタン・マグネシウム合計の置換量 $y$ に対する第一回目の放電容量の変化を示すグラフ図。

#### 【符号の説明】

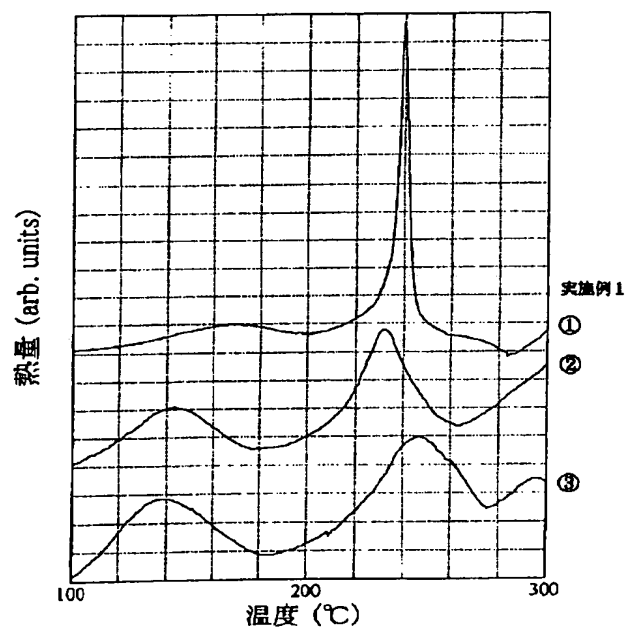
- 1 正極（評価用電極）
- 2 セパレーター
- 3 リチウム金属負極
- 4 ガスケット
- 5 正極缶
- 6 負極缶

【図1】

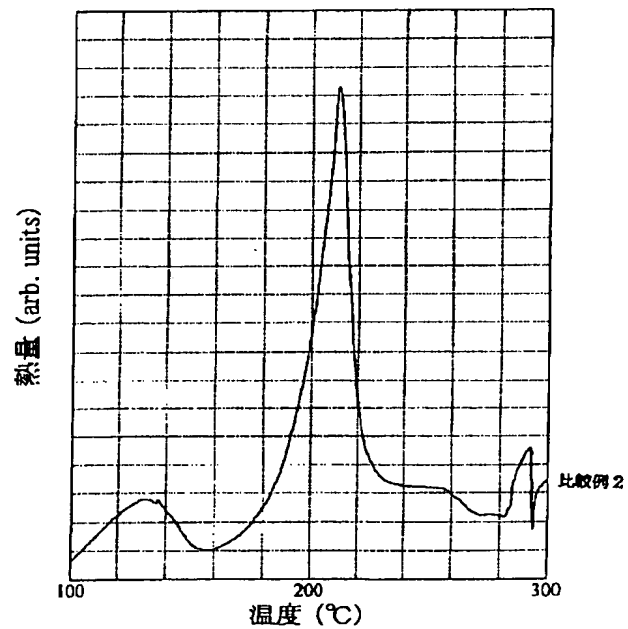


- 1 正極（秤価用電極）
- 2 セパレーター（電解液含浸）
- 3 リチウム金属負極
- 4 ガスケット
- 5 正極密
- 6 負極密

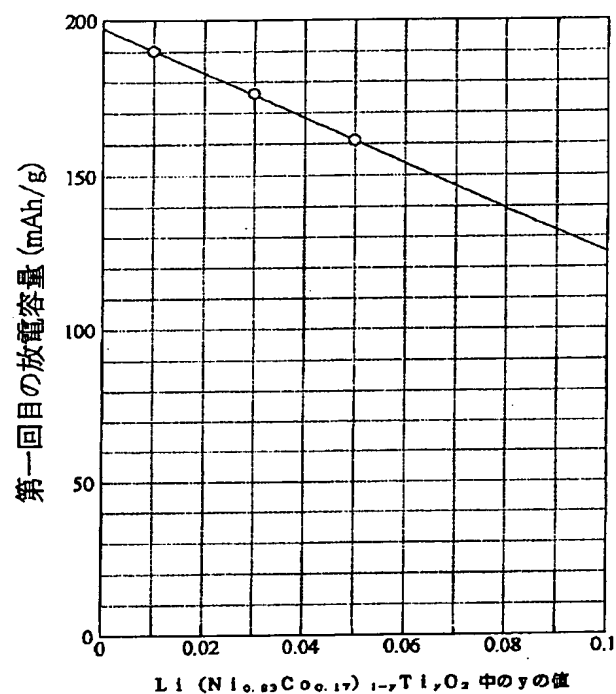
【図2】



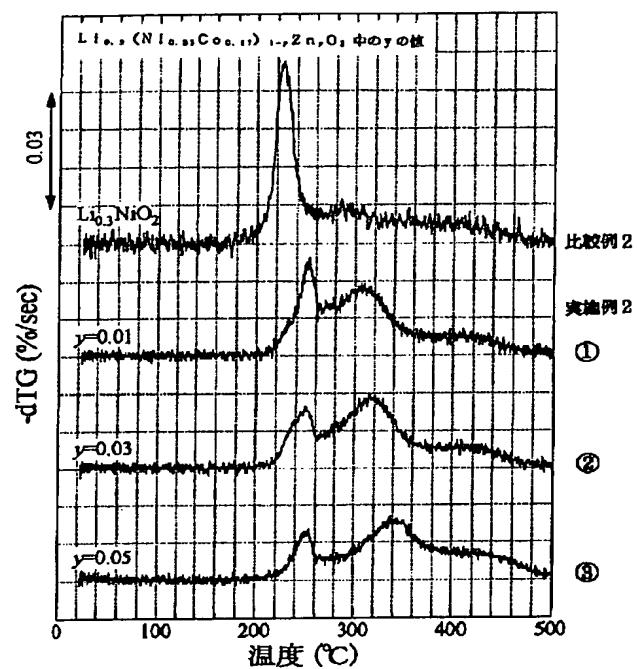
【図3】



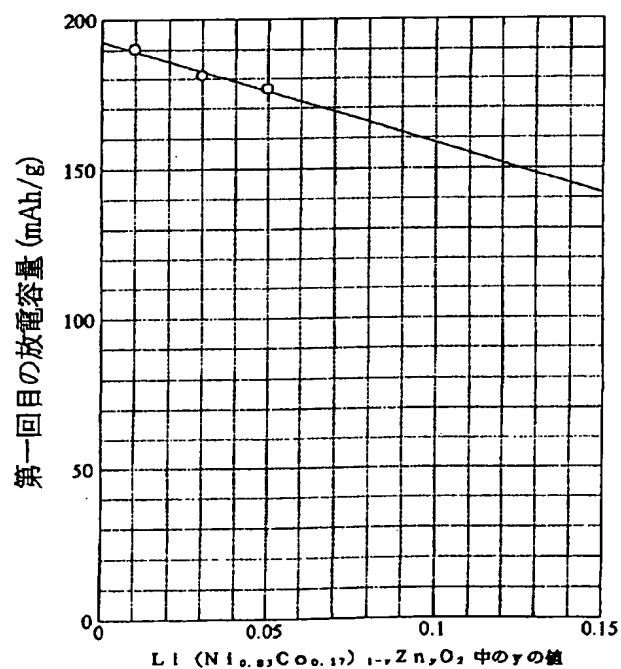
【図 4】



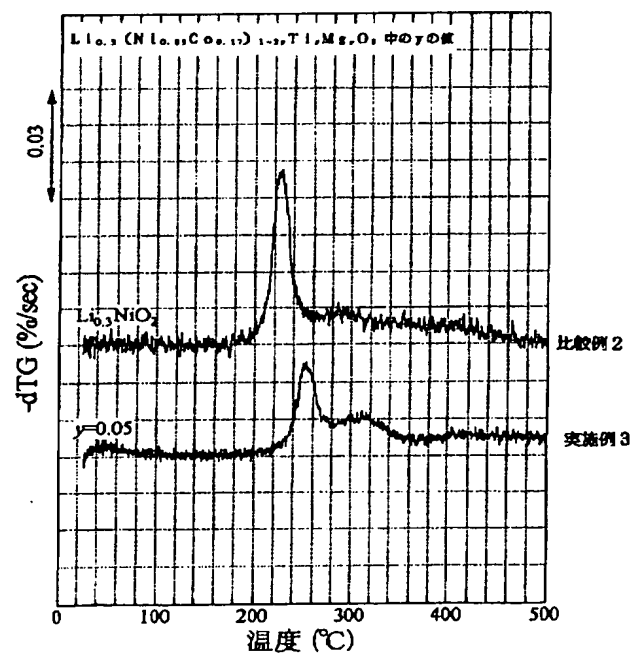
【図 5】



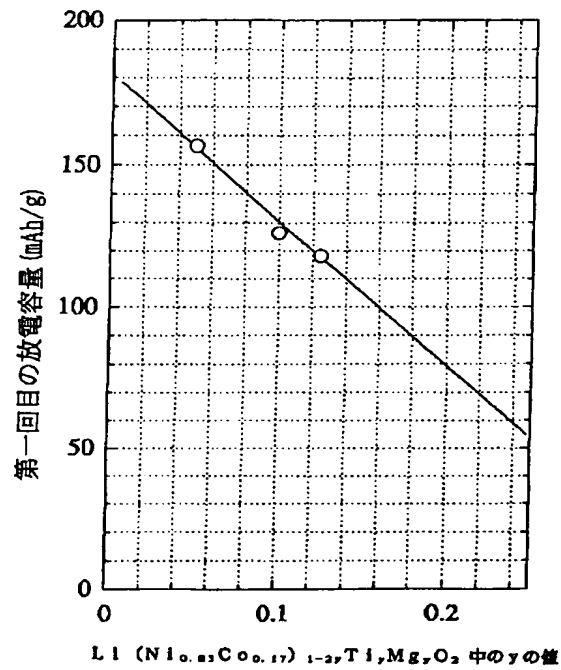
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72) 発明者 松本 哲  
千葉県市川市中国分 3 丁目 18 番 5 号 住友  
金属鉱山株式会社中央研究所内

F ターム (参考) 4G030 AA02 AA07 AA16 AA28 AA29  
AA32 BA01 CA01 CA04 GA27  
5H003 AA03 AA04 BA01 BA03 BB05  
BC01 BC06 BD00 BD01 BD03  
5H014 AA02 BB01 BB06 EE10 HH00  
HH01 HH08  
5H029 AJ00 AJ05 AK03 AL12 AM03  
AM05 AM07 BJ03 CJ02 CJ08  
HJ02